

УДК 66.065.31

РАЗДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ВЫСАЛИВАНИЯ

© 2014 Д.В. Валеев, Ю.А. Лайнер, Т.С. Вомпе, В.И. Пак

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Поступила в редакцию 25.11.2014

Представлены результаты исследования по разделению хлоридов алюминия и железа после растворения бемит-каолининовых бокситов в соляной кислоте. Изучены условия, влияющие на содержание основных примесей в гексагидрате хлорида алюминия. Исследованы различные подходы по отмывке полученных кристаллов от маточного раствора. Полученные результаты позволяют получить гексагидрат хлорида алюминия, необходимый для дальнейшего термогидролиза в рамках солянокислотной технологии получения металлургического глинозема.

Ключевые слова: хлорид алюминия, хлорид железа, соляная кислота, высаливание

В Российской Федерации практически отсутствуют высококачественные бокситы – основное сырьё для производства глинозема, однако в значительном количестве представлены другие виды сырья: низкосортные бокситы, нефелины, каолиновые глины, золы от сжигания углей [1]. Эти месторождения, находящиеся в основном в районах Сибири и Северо-Западных регионах РФ, не используются из-за отсутствия комплексной рациональной технологии их переработки. Для таких видов сырья перспективными становятся кислотные способы, которые позволяют уже в начале технологического процесса (передел выщелачивания руды) отделить оксид кремния от раствора и, таким образом, существенно облегчить процесс дальнейшего получения металлургического глинозема [2]. Использование соляной кислоты имеет ряд преимуществ по сравнению с другими минеральными кислотами [3]:

- относительная простота разложения руды с переводом оксида алюминия в раствор;
- низкая растворимость кремнезема в HCl и возможность полного отделения твердого остатка (сиштофа) без существенных потерь кислоты;
- возможность селективной кристаллизации $AlCl_3 \cdot 6H_2O$;

- промышленно освоенная технология улавливания HCl с получением соляной кислоты для повторного использования в процессе растворения сырья.

Одним из важных переделов солянокислотной технологии является процесс высаливания гексагидрата хлорида алюминия.

Цель работы: выделение $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ из солянокислых растворов с минимальным количеством примесей.

Методика эксперимента. Для исследования использовали растворы объёмом 100 мл, полученные после растворения бемит-каолининовых бокситов Североонежского месторождения (Архангельская область) раствором 20% HCl. Растворение при непрерывном перемешивании в круглодонной колбе при $T=110^{\circ}C$ проходило в течение 3 часов. Были получены растворы следующего состава, г/л: Al – 11,5; Fe – 5,5; Cr – 0,55. Высаливание проводили газообразным хлороводородом (HCl), полученным путём реакции NaCl с серной кислотой концентрацией 94% по реакции:



Полученные пары HCl направлялись в дрексель с солянокислым раствором после выщелачивания, где происходил барботаж хлороводорода во всем объёме раствора. В качестве носителя был использован нейтральный газ аргон. Также был установлен ещё один дрексель с раствором NaOH для нейтрализации паров HCl. Схема лабораторной установки показана на рис. 1. Выделенные из солянокислого раствора кристаллы отделяли от раствора на воронке Шотта, в качестве фильтровальной ткани использовали стойкий в соляной кислоте – полипропилен. В

Валеев Дмитрий Вадимович, младший научный сотрудник. E-mail: dmvalееv@yandex.ru

Лайнер Юрий Абрамович, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией №21. E-mail: lainер4@yandex.ru

Вомпе Татьяна Сергеевна, младший научный сотрудник. E-mail: tvompe@gmail.com

Пак Вячеслав Игоревич, инженер-исследователь. E-mail: pak_vyacheslav@mail.ru

качестве промывной жидкости использовали соляную кислоту концентрацией 20-35% и ацетон. После промывки полученные кристаллы анализировали на содержание примесей: Fe, Cr на фотометре КФК-3 и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima-4300 DV.

Изучение формы и размеров кристаллов гексагидрата хлорида алюминия проводили с помощью оптического металлографического микроскопа ММР-1 (БИОМЕД, Россия), оснащенного цифровой камерой-окуляром Levenchuk C510NG. Обработку полученных изображений, а также измерение фракционного состава проводили в программе TopView.

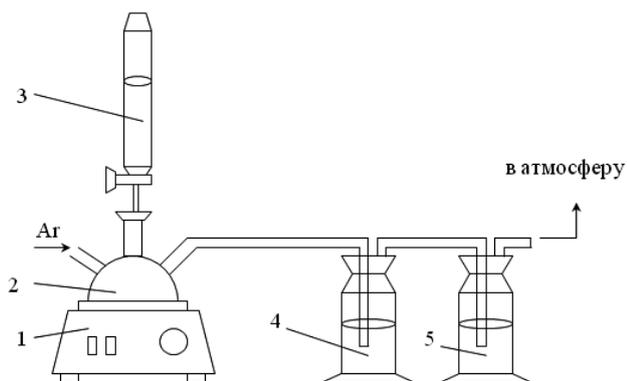


Рис. 1. Схема лабораторной установки по высаливанию хлорида алюминия:
1 – колба-нагреватель; 2 – круглодонная колба с NaCl; 3 – сосуд с H₂SO₄; 4 – дрексель с солянокислым раствором; 5 – дрексель с NaOH

Результаты и их обсуждение. Процесс селективного осаждения (высаливания) гексагидрата хлорида алюминия основан на разной степени растворимости соединений в соляной кислоте. С повышением концентрации HCl растворимость хлоридов алюминия и хрома понижается, а растворимость хлорида железа повышается (рис. 2-4) [4-5].

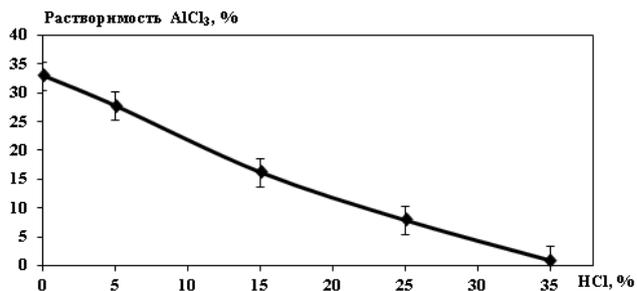


Рис. 2. Растворимость хлорида алюминия в HCl при 25⁰С

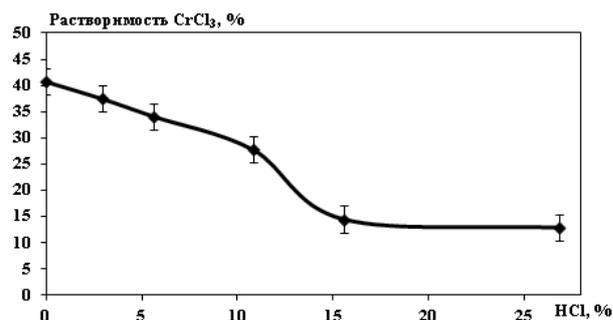


Рис. 3. Растворимость хлорида хрома в HCl при 25⁰С

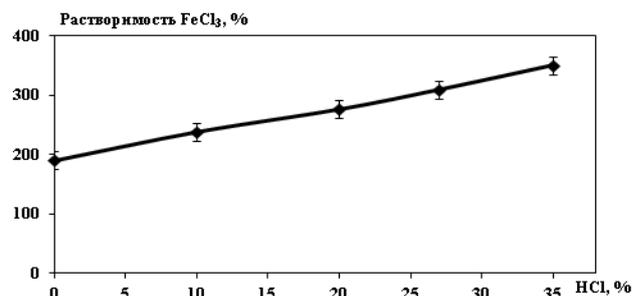


Рис. 4. Растворимость хлорида железа в HCl при 25⁰С

В связи с тем, что растворимость AlCl₃ минимальна при 0⁰С (табл. 1), исследования по высаливанию проводили при охлаждении солянокислого раствора до этой температуры. Охлаждение осуществлялось за счет нахождения дрекселя в кристаллизаторе с охлаждающей смесью (лед и хлорид натрия в соотношении 1:1 по объёму).

Таблица 1. Зависимость растворимости AlCl₃ от температуры

Температура, ⁰ С	0	20	40	60	80	100
растворимость AlCl ₃ , г/100 мл H ₂ O	43,9	45,8	47,3	48,1	48,6	49,0

В первые 15 минут процесса высаливания происходило насыщение раствора парами HCl, далее появлялись первые кристаллы и через 30 минут после начала эксперимента наблюдался лавинообразный рост образования кристаллов во всем объёме раствора. По прошествии часа образование кристаллов замедлялось и практически

останавливалось. Полученные кристаллы имели следующий химический состав, %: AlCl₃·6H₂O – 99,8; Cr – 0,095; Fe – 0,025. Примесь Cr окрашивал AlCl₃·6H₂O в зеленый цвет. Для снижения содержания примесей были проведены дополнительные исследования по выбору температурного режима, который оказывает существенное

влияние на повышение растворимости хлоридов хрома и железа (табл. 2) [4]. Эксперименты проводили при температурах 40 и 80⁰С. Нагрев происходил путём помещения дребзеля в водяную баню с заданной температурой. Химический состав полученных кристаллов представлен в табл. 3. При нагреве раствора до 40⁰С цвет полученных

кристаллов бледно-зеленый, при 80⁰С остаточное содержание примесей не окрашивает $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, соответственно, цвет кристаллов – белый. Таким образом, нагрев рабочего раствора до 80⁰С позволяет снизить содержание хрома в 3,5, железа в 1,9 раза.

Таблица 2. Зависимость растворимости $FeCl_3$ и $CrCl_3$ от температуры

Температура, ⁰ С	0	20	35	60	80	100
растворимость $FeCl_3$, г/100 мл H_2O %	74,4	96,9	282	373	526	536
растворимость $CrCl_3$, г/100 мл H_2O %	-	40,7	-	-	54,26	-

Таблица 3 Химический состав кристаллов, полученных в процессе высаливания с подогревом солянокислого раствора

Температура, ⁰ С	Компонент, %		
	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Fe	Cr
40	99,81	0,018	0,056
80	99,83	0,013	0,027

Важным моментом наших исследований процесса высаливания является промывка полученных кристаллов от остатков солянокислого раствора. Показана [6] возможность промывки кристаллов соляной кислотой различной концентрации (20-35%). Были проведены аналогичные исследования при промывке гексагидрата хлорида алюминия 20%, 25%, 30%, 35,5% HCl . Во всех опытах мы наблюдали частичное

растворение полученных кристаллов. Потери влаги после просушки при 110⁰С составили 25%. Для уменьшения влажности и предотвращения обратного растворения кристаллов были проведены испытания с применением органического реагента – ацетона. Обратное растворение хлорида алюминия при промывке не наблюдалось. Потери после просушки при 110⁰С были в пределах 3,5-4,5%.

В работе были проведены исследования формы и размеров кристаллов гексагидрата хлорида алюминия. Полученные данные (рис. 5) свидетельствуют, что кристаллы имеют ярко выраженную гексагональную форму. Размеры кристаллов находятся в интервале 100-200 мкм, однако, присутствуют кристаллы размером до 700 мкм (рис. 5 (а)).

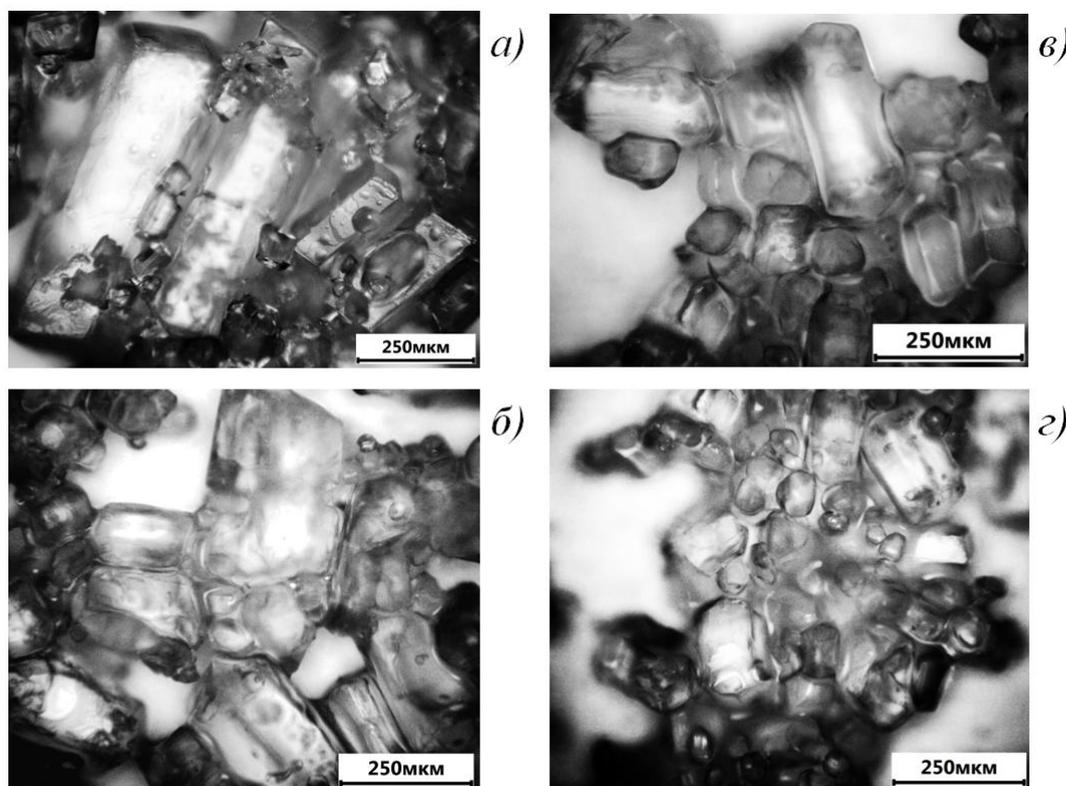


Рис. 5. Микрофотографии гексагидрата хлорида алюминия. x100)

Выводы: исследован процесс высаливания гексагидрата хлорида алюминия из растворов после выщелачивания бемит-каолинитовых бокситов соляной кислотой. Показано, что повышение температуры процесса до 80⁰С понижает количество основных примесей (Fe, Cr) в гексагидрате хлорида алюминия. Предложена промывка получившихся кристаллов ацетоном для предотвращения обратного растворения хлорида алюминия и уменьшения влажности кристаллогидрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лайнер, Ю.А. Производство глинозема. «Металлургия цветных металлов» // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. 1986. Т. 16. С. 3-63.
2. Панов, А.В. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема / А.В. Панов, А.С. Сенюта, А.Г. Сусс, Ю.А. Лайнер // Сб. научн. статей «Цветные металлы-2012». – Красноярск: Версо, 2012. С. 272-277.
3. Сусс, А.Г. Особенности поведения различных Al–Si минералов при соляно-кислотном вскрытии небокситового сырья Сибири / А.Г. Сусс, А.А. Дамаскин, А.С. Сенюта и др. // Сб. научн. статей. 31-я Межд. конф. ICSOBA. – Красноярск: Версо, 2013. С. 433-438.
4. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессе очистки воды: Свойства. Получение. Применение // А.К. Запольский, А.А. Баран. – Л.: Химия. 1987. 208 с.
5. Фурман, А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия. 1980. 416 с.
6. Maysilles, J.H. // BuMines RI 8590, 1982, 38 p.

SEPARATION OF ALUMINIUM AND IRON CHLORIDES BY SALTING OUT METHOD

© 2014 D.V. Valeev, Yu.A. Layner, T.S. Vompe, V.I. Pak

Institute of Metallurgy and Materials Science named after A.A. Baykov RAS, Moscow

Results of research the separation of aluminium and iron chlorides after dissolution the boehmite-kaolinite bauxites in hydrochloric acid are presented. The conditions influencing on the content of main impurity in aluminum chloride hexahydrate are studied. Various approaches on washing the received crystals from uterine solution are investigated. The received results allow to receive the aluminum chloride hexahydrate, necessary for further thermohydrolysis within hydrochloric acid technology of receiving metallurgical alumina.

Key words: *aluminum chloride, iron chloride, hydrochloric acid, salting out*

Dmitriy Valeev, Minor Research Fellow. E-mail: dmvaleev@yandex.ru

Yuriy Layner, Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief of the Laboratory №21. E-mail: lainer4@yandex.ru

Tatiana Vompe, Minor Research Fellow. E-mail: tvompe@gmail.com

Vyacheslav Pak, Engineer-Researcher. E-mail: pak_vyacheslav@mail.ru